

## JP2002158140

Publication Title:

ELECTROCHEMICAL CAPACITOR

Abstract:

Abstract of JP2002158140

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a large-capacitance electrochemical capacitor which has a specific capacitance higher than that of a prior art electric double layer capacitor and which is lower in manufacturing cost than a pseudo-capacitance capacitor using fine particles of ruthenium oxide.

**SOLUTION:** In the electrochemical capacitor having a pair of electrodes, a porous separator interposed between the pair of electrodes, and an electrolyte impregnated in the separator, the material of at least one of the electrodes is made of titanium oxide, hydrate oxide or fine particles of these hydride containing an element capable of conducting oxidation and reduction, which is carried on porous active carbons or active carbon fibers.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-158140

(P2002-158140A)

(43) 公開日 平成14年5月31日 (2002.5.31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターミナル\* (参考)

H 0 1 G 9/00  
9/058

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

3 0 1 B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-352037 (P2000-352037)

(22) 出願日 平成12年11月20日 (2000.11.20)

(71) 出願人 000003810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 岩川 真由美

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72) 発明者 佐藤 淳

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72) 発明者 枝元 俊之

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(74) 代理人 10007/920

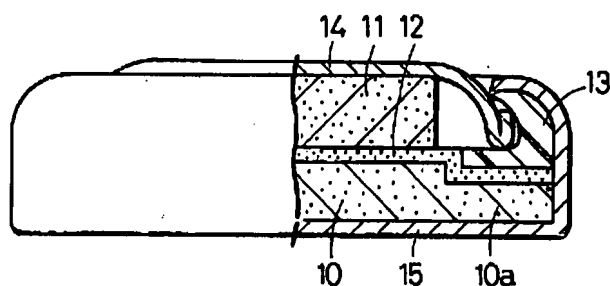
弁理士 折寄 武士

(54) 【発明の名称】 電気化学キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 従来の電気二重層キャパシタより比容量値が高く、しかも酸化ルテニウム微粒子を使用した疑似容量によるキャパシタに比べて製造コストが安い大容量の電気化学キャパシタを提供する。

【解決手段】 一对の電極と、この一对の電極間に介装された多孔性のセパレータと、これらの電極およびセパレータに含浸させた電解液とを有する電気化学キャパシタにおいて、少なくとも一方の電極を構成する電極材料として、チタンの酸化物もしくは水和酸化物またはこれらの水素化物の微粒子中に酸化還元可能な元素を含有させたものを多孔質活性炭または活性炭繊維に担持させてなる電極材料を用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の電極と、この一対の電極間に介装された多孔性のセパレータと、これらの電極およびセパレータに含浸させた電解液とを有する電気化学キャパシタであって、

少なくとも一方の電極を構成する電極材料として、チタンの酸化物もしくは水和酸化物またはこれらの水素化物の微粒子中に酸化還元可能な元素を含有させたものを多孔質活性炭または活性炭繊維に担持させてなる電極材料が用いられていることを特徴とする電気化学キャパシタ。

【請求項2】 微粒子中に含有させた酸化還元可能な元素は、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛もしくはタングステンから選ばれる1種または2種以上である、請求項1記載の電気化学キャパシタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、電気化学的な電荷貯蔵現象を利用した電気化学キャパシタに関し、さらに詳しくはその電極の改良技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電気化学的な電荷貯蔵現象を利用した大容量キャパシタの一つに例えば電気二重層キャパシタがある。電気二重層キャパシタは、二種の異なる物質の境界面にできる電気二重層の電気蓄積作用を利用したもので、一般に、一対の分極性電極（正極および負極）と、これらの電極に含浸させる電解液と、電極どうしを分離させてその短絡を防止すべく、電解質が含浸され且つイオン透過性で電気絶縁性を有する多孔性のセパレータと、各電極に結合される集電体等で構成される。そして、例えばコイン型のもものでは、金属ケース（缶）内に、一対の電極と、その間に介装されたセパレータと、電解液とを収容した上で、そのケースに電気絶縁性を有するガasketを介して金属蓋を装着することにより、電解液が漏出しないように密封される。このような電気二重層キャパシタは、電池と電解コンデンサの中間の特性を有し、小型で大きな静電容量が得られることから、近年、例えば小型電子機器のバックアップ電源等として注目されている。

【0003】電気二重層キャパシタでは、上記のように正極および負極に分極性電極が用いられるが、この種の分極性電極として、従来においては主として、比表面積の大きな活性炭が使用されている。これは、活性炭の比表面積が大きく、その表面に形成される電気二重層の電荷量も多いため、電気二重層キャパシタの静電容量を大きくすることができるからである。また、電解液としては、通常、電解質を高濃度に溶解させるために水やカーボネート類（例えば、プロピレンカーボネート）などの高誘電率をもつ溶媒を用いた溶液が使用されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、活性炭の比表面積は現時点では最大でも3000 $\text{m}^2/\text{g}$ 程度が実用上の限界であり、これを分極性電極に用いた電気二重層キャパシタでは、単位体積当たりの容量もほぼ限界に達していると言われている。

【0005】そこで、活性炭よりも容量の大きな電極材料として酸化ルテニウム微粒子を使用した疑似容量によるキャパシタや、活性炭に酸化ルテニウムを高分散させたものを電極材料として使用した大容量のキャパシタ（いわゆる電気化学キャパシタ）が提案されている。これらのキャパシタによれば、活性炭を用いたものに比べて体積当たりの静電容量を10～50倍ほど高めることができる。しかし、酸化ルテニウムを用いたキャパシタにおいては、酸化ルテニウム自体がたいへん高価であることもあって材料コストが高いという問題がある。

【0006】本発明は、従来の電気二重層キャパシタより比容量値が高く、しかも酸化ルテニウム微粒子を使用した疑似容量によるキャパシタに比べて製造コストが安い大容量の電気化学キャパシタを提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、電気化学的な電荷貯蔵現象を利用した大容量の電気化学キャパシタに適した電極材料について検討した結果、酸化ルテニウムよりも安価で入手が容易なチタン酸化物等に着目し、これに特定の元素を含有させたものを多孔質活性炭または活性炭繊維上に担持させれば、単位体積当たりの容量が大きく、しかも安価な電極材料が得られることを見いだした。

【0008】すなわち、本発明は、一対の電極と、この一対の電極間に介装された多孔性のセパレータと、これらの電極およびセパレータに含浸させた電解液とを有する電気化学キャパシタにおいて、少なくとも一方の電極を構成する電極材料として、チタンの酸化物もしくは水和酸化物またはこれらの水素化物（以下、適宜、チタン酸化物等という）の微粒子中に酸化還元可能な元素を含有させたものを多孔質活性炭または活性炭繊維に担持させてなる電極材料を用いたことを特徴とする。ここで、チタン酸化物等の微粒子中に含有させる酸化還元可能な元素は、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛もしくはタングステンから選ばれる1種または2種以上が好ましい。本発明で用いる電極材料は、一方の電極にのみ用いてもよいが、両方の電極に用いた方が大容量化が図れるので望ましい。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、例えば図1に示すような電気化学キャパシタに適用される。この電気化学キャパシタは、電解液を含浸させた正極および負極となる一対の電極10・11を有し、これらの間に同じく電解液を含浸させた多孔性のセパレータ12を設けた構成であ

る。正極側の電極10の周辺部10a上にはセパレータ12を介して環状ガスケット13が設けられている。この環状ガスケット13の内周側には金属性のキャップ14の周辺折り返し部が当接されている。そして、外装ケースとなる缶15の開口端部の内方への締め付けにより、環状ガスケット13がキャップ14、缶15の開口端部の内周面およびセパレータ12を介して正極側の電極10の周辺部10aに圧接され、これによって缶15の開口部が封口された構造となっている。このような構造を有する電気化学キャパシタにおいて、本発明を適用した場合には、上記一対の電極10・11の少なくとも一方を構成する電極材料として、先に述べたチタン酸化物等の微粒子中に酸化還元可能な元素を含有させたものを多孔質活性炭または活性炭繊維に担持させてなる電極材料が用いられている。

【0010】本発明の電気化学キャパシタは、例えば以下のようにして製造することができる。まず、チタンおよび酸化還元可能な金属（本発明でいう酸化還元可能な元素）の塩を含むエチレングリコール溶液中に多孔質活性炭を所定時間浸漬させる。次いで、この混合物を80℃で減圧乾燥させた後、不活性雰囲気において600～700℃の温度で焼成する。これにより、酸化還元可能な金属を含有したチタン酸化物の微粒子が多孔質活性炭上に担持されてなる焼成物（電極材料）が得られる。次に、この焼成物に結着剤としてポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）粒子を混合し、この混合物を集電板となる支持板に対して $1 \times 10^7$  kg/m<sup>2</sup>程度の圧力で押圧する。これにより、支持板に上記の焼成物つまり電極材料を接合してなる電極が得られる。

【0011】この場合の支持板は、集電板としての役割と、電解液を隣のセルに漏らさないストッパーとしての役割を併せ持つもので、これには以下のような材料が用いられる。すなわち、電解液が硫酸水溶液の場合はチタン、タンタル、あるいは鉄、ニッケル、ステンレス鋼などの金属材料の上にプラスチックを被覆してなる材料が用いられる。また、KOH水溶液などのアルカリ電解液を使用する場合には、支持板の材料としてニッケルやニッケルメッキした鉄、ステンレス鋼等が用いられる。さらに、テトラエチルアンモニウム、プロピレンカーボネートなどの非水溶液電解液を用いる場合には、アルミニウム等が用いられる。

【0012】次に、上記のようにして得られた電極を2枚用意し、これらの電極を一定の距離をおいて対向させ、その真ん中に多孔性のセパレータ（分離膜）を配置して、正極と負極の両端をガスケットで封じた状態で外装ケース（缶）に収容する。そして、ケース内の空間に電解液を充填したのち封口する。こうして、本発明が適用された例えば図1に示したような電気化学キャパシタが得られる。なお、本発明において電解液は特に限定されず、非水溶液系または水溶液系のいずれをも使用でき

る。水溶液系には、例えば、1～5モル程度のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液あるいはKOH水溶液を用いることができ、非水溶液系には、テトラエチルアンモニウムなどを使用することができる。

【0013】本発明では、多孔質活性炭として、例えば、粒径20μm以下、比表面積（BET値）1000m<sup>2</sup>/g以上のものが用いられる。多孔質活性炭に添加するPTFEの量は当該活性炭量に対して10～20重量%である。また、本発明で用いる活性炭繊維としては、例えば、秤量60～200g/m<sup>2</sup>で比表面積1000～2500m<sup>2</sup>/gのものが用いられる。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。ただし、以下の実施例が本発明に制限を加えるものでないことは勿論である。

【0015】（実施例1）

<活性炭浸漬用の溶液の調整>まず、エチレングリコールと硝酸（16規定）とを体積比9：1の割合で混合してなる溶液をあらかじめ作り、この溶液を用いて、それぞれ金属濃度が50mg/mlとなるように、チタン化合物（TiO(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>）を溶かした溶液と、タングステン化合物（5(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O・12WO<sub>3</sub>・5H<sub>2</sub>O）を溶かした溶液と、バナジウム化合物（NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>）を溶かした溶液とを作製した。次いで、これらの溶液を、チタン（Ti）とタングステン（W）とバナジウム（V）のモル比が1：1：1になるように混合して活性炭浸漬用の溶液を作製した。

【0016】<電極の作製>この活性炭浸漬用の溶液に粒径15μm、比表面積1980m<sup>2</sup>/g（BET値000孔質活性炭を5時間浸漬したのち、当該溶液を濾過した。次いで、活性炭粉末を取り出し、100℃、133Pa程度の減圧下で乾燥したのち、アルゴンガスによる不活性雰囲気下において700℃で30分間焼成した。次に、PTFE粒子デスバーションを10重量%となるように添加混合して、支持板としての0.1mm厚のチタン箔の上に前記混合物（焼成物）を載せて $2 \times 10^8$  kg/m<sup>2</sup>の圧力でプレス成形することにより、支持板に接合された見かけ表面積1.04cm<sup>2</sup>の電極を作製した。

【0017】作製した電極2枚を互いに向かい合うように一定の距離をおいて対向させ、両電極間に分離膜として厚み0.05mmの多孔性の親水性セパレータを配置して外装ケースとなる缶内に収容した。そして、缶の正極側と負極側の両端をガスケットで封じ、生じた空間内に電解液として1Mの硫酸（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）を充填したのち封口した。こうして先の図1に示したような電気化学キャパシタを得た。

【0018】（実施例2）電極材料として実施例1のものと同程度の比表面積を持つ活性炭を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてキャパシタを作製した。

【0019】（実施例3）実施例1の活性炭浸漬用の溶

液調整において、チタン化合物の代わりにマンガン化合物 ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) を用いて活性炭浸漬用の溶液を調整したこと以外は、実施例1とすべて同様にしてキャパシタを作製した。

【0020】(比較例1) 電極材料として多孔質活性炭(粒径、比表面積は実施例1のものと同じ)のみを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてキャパシタを作製した。

【0021】(評価) 今回の測定では、電解槽はビーカ一型三極式のものをを用いた。対極にはPtメッシュ、参照極にはAg/AgCl電極を使用した。電解液には酸( $0.5\text{M}-\text{H}_2\text{SO}_4$ )を使用し、調整にはイオン交換樹脂を通した蒸留水を用いた。北斗電工(株)製Hz-3000で電位走査し、サイクリックボルタモグラムの $0.3\sim 1.1\text{V}$ (RHE:可逆水素電極基準)の電位範囲の電気量を積分して得られる値を電極容量として評価した。また、測定は $25^\circ\text{C}$ で行い、脱酸素処理するために高純度アルゴンガスを吹き込み、十分に酸素を除去しながら行った。

【0022】(結果) 実施例および比較例で得られたキャパシタ容量の結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

	容量 (F/g)
実施例1	500
実施例2	450
実施例3	300
比較例1	50

【0024】表1に示した結果から、活性炭粉末あるいは活性炭繊維に、チタン酸化物に所定の元素を含有させて得た金属酸化物微粒子を担持させることによって、活性炭のみの場合に比べて、より高容量な電極材料が得られたことがわかる。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、チタン酸化物に所定の元素を含有させて得た金属酸化物微粒子を担持した多孔質活性炭あるいは活性炭繊維を電極材料として用いたので、酸化ルテニウム微粒子を使用したキャパシタよりも材料コストを抑えることができ、しかも従来の活性炭を用いた電気二重層キャパシタに比べて大容量のキャパシタを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明が適用された電気化学キャパシタの構造例を示す部分断面図である。

【符号の説明】

10・11 一対の電極(10 正極、11 負極)

12 セパレータ

【図1】

